

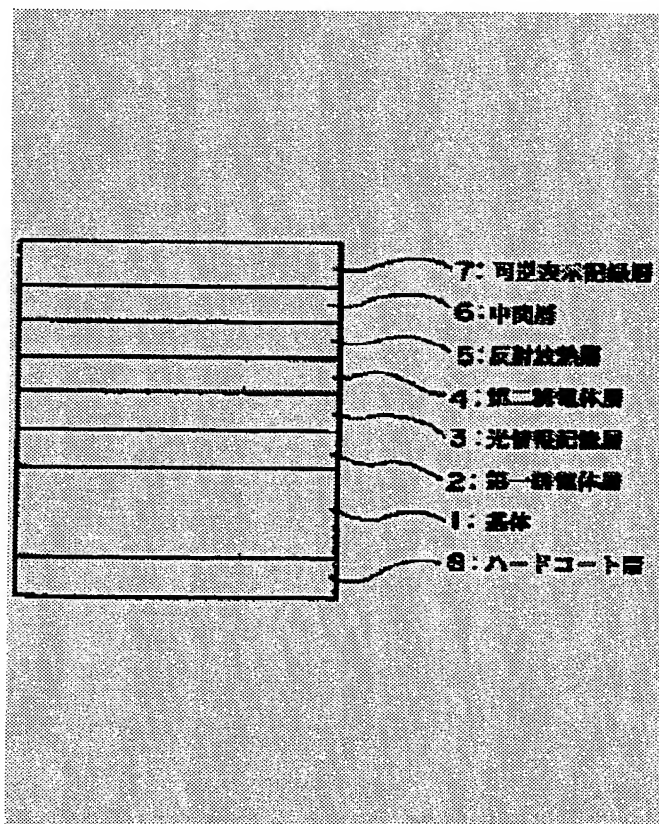
**OPTICAL INFORMATION STORAGE MEDIUM HAVING REVERSIBLE DISPLAY FUNCTION AND DISPLAYING AND RECORDING METHOD**

**Patent number:** JP2000105947  
**Publication date:** 2000-04-11  
**Inventor:** IWASAKI HIROKO; AIHARA KENICHI; HATTORI TAKASHI; OKAMOTO AKIHIKO; HOTTA YOSHIHIKO; MISHIMA NAOSHI; WATANABE TETSUO  
**Applicant:** RICOH KK  
**Classification:**  
**- international:** B65D85/57; G11B7/24; G11B23/38; B65D85/57; G11B7/24; G11B23/38; (IPC1-7): G11B7/24; B65D85/57; G11B7/24; G11B23/38  
**- european:**  
**Application number:** JP19980351227 19981210  
**Priority number(s):** JP19980351227 19981210; JP19970362864 19971212; JP19980213227 19980728

Report a data error here

**Abstract of JP2000105947**

**PROBLEM TO BE SOLVED:** To enable the visual recognition of the contents of an optical information storage medium by disposing a substrate and an optical information storage layer in one body and recording at least part of information stored in the optical information storage layer on a reversible displaying and recording layer. **SOLUTION:** A 1st dielectric layer 2, an optical information storage layer 3, a 2nd dielectric layer 4, a reflecting and heat radiating layer 5 and a reversible displaying and recording layer 7 are disposed on a substrate 1 with a guide groove. Glass, ceramics or a resin is used as the material of the substrate 1. An oxide such as SiO<sub>2</sub>, ZnO, SnO<sub>2</sub> or Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> may be used as the material of the 1st and 2nd dielectric layers 2 and 4. A metallic material such as Al, Ag or Au may be used as the material of the reflecting and heat radiating layer 5. An electrochromic material, a photochromic material, a thermochromic material, a magnetic recording material or the like is used as the material of the reversible displaying and recording layer 7. The material of the layer 7 is required to assume a 1st transparency or color tone when a 1st energy is applied and to assume a 2nd transparency or color tone when a 2nd energy is applied.



Data supplied from the esp@cenet database - Worldwide

**BEST AVAILABLE COPY**

(19) 日本国特許庁 (J P)

## (12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2000-105947

(P2000-105947A)

(43) 公開日 平成12年4月11日 (2000. 4. 11)

(51) Int.Cl. <sup>7</sup>	識別記号	F I	テラト <sup>*</sup> (参考)
G 1 1 B 7/24	5 7 1	G 1 1 B 7/24	5 7 1 A 3 E 0 3 6
	5 0 1		5 0 1 Z 5 D 0 2 9
	5 2 2		5 2 2 H
B 6 5 D 85/57		B 6 5 D 85/57	Z
G 1 1 B 23/38		G 1 1 B 23/38	Z
審査請求 未請求 請求項の数28 O L (全 20 頁)			

(21) 出願番号 特願平10-351227

(22) 出願日 平成10年12月10日 (1998. 12. 10)

(31) 優先権主張番号 特願平9-362864

(32) 優先日 平成9年12月12日 (1997. 12. 12)

(33) 優先権主張国 日本 (J P)

(31) 優先権主張番号 特願平10-213227

(32) 優先日 平成10年7月28日 (1998. 7. 28)

(33) 優先権主張国 日本 (J P)

(71) 出願人 000006747  
株式会社リコー  
東京都大田区中馬込1丁目3番6号

(72) 発明者 岩崎 博子  
東京都大田区中馬込1丁目3番6号 株式  
会社リコー内

(72) 発明者 相原 隆一  
東京都大田区中馬込1丁目3番6号 株式  
会社リコー内

(74) 代理人 100074505  
弁理士 池浦 敏明 (外1名)

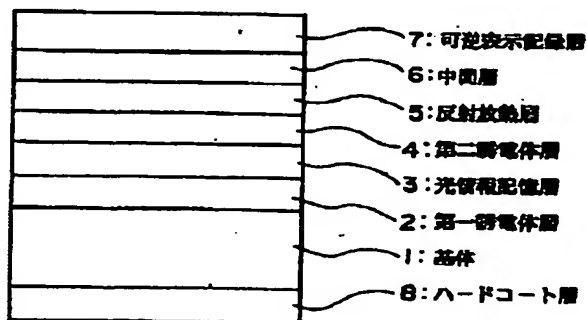
最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 可逆表示機能を有する光情報記憶媒体および表示記録方法

## (57) 【要約】

【課題】 記憶された情報を可逆表示できるようにした光情報記憶媒体を提供する。

【解決手段】 基体上に光情報記憶層、可逆表示記録層が順次積層された光情報記憶媒体であって、該光情報記録層に記憶された情報の少なくとも一部を、該可逆表示記録層に視覚的に記録する。



BEST AVAILABLE COPY

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 基体と光情報記憶層と可逆表示記録層とをこの順に一体的に設けてなり、該光情報記憶層に記憶された情報の少なくとも一部を、該可逆表示記録層に記録して視覚的に認識し得るようにしたことを特徴とする光情報記憶媒体。

【請求項2】 可逆表示記録層が熱により透明度もしくは

$$T_r \leq 1.6 \times T_g$$

【 $T_r$ ：熱可逆表示記録層の記録温度（℃）、 $T_g$ ：基体のガラス転移温度（℃）】

【請求項4】 基体のガラス転移温度（ $T_g$ ）と熱可逆

$$T_r \leq 1.3 \times T_g \times \{ (L_r + L_d) / (L_r + 0.8 \times L_d) \} \quad (\text{式2})$$

【 $T_r$ ：熱可逆表示記録層の記録温度（℃）、 $T_g$ ：基体のガラス転移温度（℃）、 $L_r$ ：熱可逆表示記録層の膜厚（ $\mu\text{m}$ ）、 $L_d$ ：基体の熱可逆表示記録部側の面から熱可逆表示記録層の基体側の面までの距離（ $\mu\text{m}$ ）】

【請求項5】 熱可逆表示記録層の記録温度（ $T_r$ ）が120℃以上であることを特徴とする請求項2、3又は4に記載の光情報記憶媒体。

【請求項6】 熱可逆表示記録層として、樹脂母材および該樹脂母材中に分散された有機低分子物質を主成分とし熱により透明度が可逆的に変化する熱可逆表示記録層を用いることを特徴とする請求項2～5のいずれかに記載の光情報記憶媒体。

【請求項7】 有機低分子物質の少なくとも一部として、融点が100℃以上でかつ基体のガラス転移温度の1.6倍の温度以下の有機低分子物質を使用することを特徴とする請求項6に記載の光情報記憶媒体。

【請求項8】 有機低分子物質として、二種以上の有機低分子物質を用い、その二種以上の有機低分子物質のそれぞれの融点の温度の差が30℃以上あることを特徴とする請求項6又は7に記載の光情報記憶媒体。

【請求項9】 熱可逆表示記録層として、電子供与性呈色性化合物および電子受容性化合物を主成分とし発色反応を利用した熱可逆表示記録層を用いることを特徴とする請求項2～5のいずれかに記載の光情報記憶媒体。

【請求項10】 電子受容性化合物の少なくとも一部として、融点が120℃でかつ基体のガラス転移温度の1.6倍の温度以下の電子受容性化合物を使用することを特徴とする請求項9に記載の光情報記憶媒体。

【請求項11】 基体のガラス転移温度（ $T_g$ ）が100～180℃であることを特徴とする請求項1～10のいずれかに記載の光情報記憶媒体。

【請求項12】 反り角が±0.6deg以下であり、かつ反り量が0.4mm以下であることを特徴とする請求項1～11のいずれかに記載の光情報記憶媒体。

【請求項13】 可逆表示記録層と支持体と接着剤層もしくは粘着層とをこの順で設けた可逆表示記録ラベルを、基体および光情報記憶層を有する光情報記憶媒体に貼り付けて一体化したことを特徴とする請求項1～12の

は色調が変化する熱可逆表示記録層であることを特徴とする請求項1に記載の光情報記憶媒体。

【請求項3】 基体が樹脂であり、その樹脂のガラス転移温度（ $T_g$ ）と熱可逆表示記録層の記録温度（ $T_r$ ）とが下記の関係にあることを特徴とする請求項2に記載の光情報記憶媒体。

(式1)

表示記録層の記録温度（ $T_r$ ）とが下記の関係にあることを特徴とする請求項2又は3に記載の光情報記憶媒体。

いずれかに記載の光情報記憶媒体。

【請求項14】 可逆表示記録層に記録され視覚的に認識できる情報の少なくとも一部が、バーコードで表示されることを特徴とする請求項1～13のいずれかに記載の光情報記憶媒体。

【請求項15】 可逆表示記録層の背面に光反射層を設けることを特徴とする請求項1～14のいずれかに記載の光情報記憶媒体。

【請求項16】 光情報記憶層と可逆表示記録層との間であって該光情報記憶層近傍にレーザ光の反射の機能及び該光情報記憶層の加熱防止の機能を有する反射放熱層を設け、該反射放熱層が表示コントラストを向上させるために可逆表示記録層の背面に設けられる光反射層を兼ねることを特徴とする請求項15に記載の光情報記憶媒体。

【請求項17】 可逆表示記録層を形成した側の光情報記憶媒体の表面の十点平均粗さ（ $R_z$ ）が0.3～3.0 $\mu\text{m}$ である（JIS B0601）ことを特徴とする請求項1～16のいずれかに記載の光情報記憶媒体。

【請求項18】 可逆表示記録層を形成した側の光情報記憶媒体の表面の中心線平均粗さ（ $R_a$ ）が0.05～1.0 $\mu\text{m}$ である（JIS B0601）ことを特徴とする請求項1～16のいずれかに記載の光情報記憶媒体。

【請求項19】 基体の光情報記憶層形成面側の少なくとも一部に可逆表示記録領域を設け、さらに同一面側の一部に不可逆表示記録領域を設けることを特徴とする請求項1～18に記載の光情報記憶媒体。

【請求項20】 不可逆表示記録領域が、水性インクが定着可能な親水性表面であることを特徴とする請求項19に記載の光情報記憶媒体。

【請求項21】 不可逆表示記録領域が、熱転写記録方法により画像を形成し定着できる受容層を有することを特徴とする請求項19又は20に記載の光情報記憶媒体。

【請求項22】 基体と光情報記憶層と可逆表示記録層とをこの順に一体的に設けてなる光情報記憶媒体を用い、レーザ光を照射し光学的に読み取り可能な情報を記

憶および／または書き換えし、該記憶および／または書き換えた情報の少なくとも一部を該可逆表示記録層に記録および／または書き換えて視覚的に認識し得るようにすることを特徴とする光情報記憶媒体の表示記録方法。

【請求項23】 可逆表示記録層が熱により透明度もしくは色調が変化する熱可逆表示記録層であり、光情報記憶層に記憶された情報の少なくとも一部を加熱により該熱可逆表示記録層に記録および／または書き換えして視覚的に認識し得るようにすることを特徴とする請求項22に記載の光情報記憶媒体の表示記録方法。

【請求項24】 基体のガラス転移温度の1.6倍の温度以下で、熱可逆表示記録層を記録および／または書き換えて視覚的に認識し得るようにすることを特徴とする請求項23に記載の光情報記憶媒体の表示記録方法。

【請求項25】 基体のガラス転移温度の  
 $1.3 \times (L_r + L_d) / (L_r + 0.8 \times L_d)$

【 $L_r$ : 熱可逆表示記録層の膜厚 ( $\mu\text{m}$ )、 $L_d$ : 基体の熱可逆表示記録層側の面から熱可逆表示記録層の基体側の面までの距離 ( $\mu\text{m}$ )】倍の温度以下で、熱可逆表示記録層を記録および／または書き換えて視覚的に認識し得るようにすることを特徴とする請求項23又は24に記載の光情報記憶媒体の表示記録方法。

【請求項26】 基体の光情報記憶層形成面側の少なくとも一部に可逆表示記録領域を設け、さらに同一面側の一部に不可逆表示記録領域を設けてなる光情報記憶媒体を用い、該不可逆表示記録領域に画像状に少なくとも染料または顔料を含む材料を付着させ画像を形成することを特徴とする請求項22～25のいずれかに記載の光情報記憶媒体の表示記録方法。

【請求項27】 基体の光情報記憶層形成面側の少なくとも一部に可逆表示記録領域を設け、さらに同一面側の一部に水性インクが定着可能な親水性表面である不可逆表示記録領域を設けてなる光情報記憶媒体を用い、インクジェット記録方法により水性インクを該不可逆表示記録領域に付着させ画像を形成することを特徴とする請求項26に記載の光情報記憶媒体の表示記録方法。

【請求項28】 基体の光情報記憶層形成面側の少なくとも一部に可逆表示記録領域を設け、さらに同一面側の一部に熱転写画像が定着可能な不可逆表示記録領域を設けてなる光情報記憶媒体を用い、熱転写記録方法により少なくとも顔料もしくは染料を含む材料を該不可逆表示記録領域に付着させ画像を形成することを特徴とする請求項26に記載の光情報記憶媒体の表示記録方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】 本発明は、記憶された情報の少なくとも一部を可逆表示できる光情報記憶媒体と表示記録方法に関するものである。

【0002】

【従来の技術】 膨大な情報を保存、記録、書き換えするための電子情報記憶媒体はオフィス、家庭などの使用環境を問わず、コンピュータ周辺機器としての重要度が近年ますます高まっている。それらには磁気テープ：フロッピーディスク、光磁気ディスク、CD-ROM、CD-R、CD-RWなどに代表されるコンパクトディスク (CD) 系媒体：DVD-ROM、DVD-R、DVD-RAMなどに代表されるDVD系媒体：その他ICカードや光カード、可搬性ハードディスクなどさまざまな種類の電子情報記憶媒体がある。加えて近年は、記憶容量が大幅に増加し、一つの媒体に記憶される内容の種類も数も急激に増加している。特にこれらの中でも、レーザを用いた情報の記憶、読み出しなどを行う光情報記憶媒体が注目されてきている。

【0003】ところで、電子情報記憶媒体に記録された内容やボリューム名を記録し、容易に目視で確認するためのインデックス記録がなされるが、この方法としては、従来ステッカータイプのインデックスラベルをディスクカートリッジ上に貼付する方法がとられている。特開平9-282836号公報には、このインデックスラベルとして液晶／高分子複合膜を用い、表示を書き換えることが提案されている。しかしながら、CD系ディスクの場合には、カートリッジが使用されず媒体が単体で使用されるため、ディスク表面に液晶／高分子複合膜などを設けるとディスク全体の厚みが増えすぎディスクの回転に不具合が生じ、レーザ光による情報を読み取ることや書き込むことができなくなるという不具合が発生する。

【0004】CD-ROMは、製造されたときは、既にデータが記録されており、再生専用の光情報媒体として使用される。このCD-ROMは、それに記憶された内容を示すインデックス表示や各種のデザインを紫外線硬化性インクや油性インクによって保護層の表面に印刷してある。これらの印刷は、通常、スクリーン印刷やオフセット印刷といった印刷手段により行なわれている。これらの印刷手段は、同一パターンを同時に多数印刷する、いわゆる多量印刷に適する印刷手段である。

【0005】また、レーザを用いて1回だけ記録することができ、その記録内容をCDプレーヤーで再生できる、ライトワンス型の光情報記憶媒体 (CD-R) が開発されるに至り、ユーザが音楽やコンピュータ用データなどの独自の情報をCD-Rに記憶することも行われるようになっていく。このCD-Rは、その表面には何も記載されていないか、或は紫外線硬化性インクや油性インクによって共通の文字や図柄が印刷されているだけであり、パーソナルな情報を光情報記憶媒体に記録する前あるいは後に、インデックス表示やその他のデザインとして保護層上に油性のフェルトペン等を用いて書き込む方法や、薄いラベル等を貼って表示を施す方法を施した

り、媒体表面にインク受容層を設けインクジェット記録方法で表示記録（特開平5-238005号公報）する方法や、媒体表面に染料受容層を設け昇華型熱転写記録方法で表示記録（特開平8-48080号公報）する方法が提案されている。

【0006】さらに最近になって、レーザを用いて記憶した情報を書き換えることが可能な光情報記憶媒体（CD-RW）が開発され使われ始めているが、CD-Rのようにフェルトペンやインクジェット、熱転写記録法でインデックスなどを表示記録すると記憶内容を変更した場合に表示を変更することができず、記憶内容と表示が異なってしまう表示を見ただけでは記憶された内容がわかりづらいという不具合があった。また、表示を変更するためにCD-Rに使用するような薄いラベルを用い記憶内容の変更に応じてラベルを貼り替えたりすると媒体に傷が付いたりする不具合があった。

【0007】

【発明が解決しようとする課題】本発明の目的は、上記従来技術の不具合を解消し、媒体の記憶内容を目視で確

$$Tr \leq 1.6 \times Tg$$

〔Tr：熱可逆表示記録層の記録温度（℃）、Tg：基体のガラス転移温度（℃）〕

【0011】第四に、基体のガラス転移温度（Tg）と

$$Tr \leq 1.3 \times Tg \times \{ (Lr + Ld) / (Lr + 0.8 \times Ld) \} \quad (式2)$$

〔Tr：熱可逆表示記録層の記録温度（℃）、Tg：基体のガラス転移温度（℃）、Lr：熱可逆表示記録層の膜厚（μm）、Ld：基体の熱可逆表示記録部側の面から熱可逆表示記録層の基体側の面までの距離（μm）〕

【0012】第五に、熱可逆表示記録層の記録温度（Tr）が120℃以上であることを特徴とする上記第二、三又は四に記載の光情報記憶媒体が提供される。

【0013】第六に、熱可逆表示記録層として、樹脂母材および該樹脂母材中に分散された有機低分子物質を主成分とし、熱により透明度が可逆的に変化する熱可逆表示記録層を用いることを特徴とする上記第二～五のいずれかに記載の光情報記憶媒体が提供される。

【0014】第七に、有機低分子物質の少なくとも一部として、融点が100℃以上でかつ基体のガラス転移温度の1.6倍の温度以下の有機低分子物質を使用することを特徴とする上記第六に記載の光情報記憶媒体が提供される。

【0015】第八に、有機低分子物質として、二種以上の有機低分子物質を用い、その二種以上の有機低分子物質のそれぞれの融点の温度の差が30℃以上あることを特徴とする上記第六又は七に記載の光情報記憶媒体が提供される。

【0016】第九に、熱可逆表示記録層として、電子供与性呈色性化合物および電子受容性化合物を主成分とし、発色反応を利用した熱可逆表示記録層を用いることを特徴とする上記第二～五のいずれかに記載の光情報記

録でき、しかも媒体にダメージを与えることなく簡便、かつ体裁良く表示を記録・消去・書き換えを行うことができる可逆表示機能を備えた光情報記憶媒体および表示記録方法を提供することである。

【0008】

【課題を解決するための手段】本発明によれば、第一に、基体と光情報記憶層と可逆表示記録層とをこの順に一体的に設けてなり、該光情報記憶層に記憶された情報の少なくとも一部を、該可逆表示記録層に記録して視覚的に認識し得るようにしたことを特徴とする光情報記憶媒体が提供される。

【0009】第二に、可逆表示記録層が熱により透明度もしくは色調が変化する熱可逆表示記録層であることを特徴とする上記第一に記載の光情報記憶媒体が提供される。

【0010】第三に、基体が樹脂であり、その樹脂のガラス転移温度（Tg）と熱可逆表示記録層の記録温度（Tr）とが下記の関係にあることを特徴とする上記第二に記載の光情報記憶媒体が提供される。

（式1）

熱可逆表示記録層の記録温度（Tr）とが下記の関係にあることを特徴とする上記第二又は三に記載の光情報記憶媒体が提供される。

録媒体が提供される。

【0017】第十に、電子受容性化合物の少なくとも一部として、融点が120℃でかつ基体のガラス転移温度（Tg）の1.6倍の温度以下の電子受容性化合物を使用することを特徴とする上記第九に記載の光情報記憶媒体が提供される。

【0018】第十一に、基体のガラス転移温度（Tg）が100～180℃であることを特徴とする上記第一～十のいずれかに記載の光情報記憶媒体が提供される。

【0019】第十二に、反り角が±0.6deg以下であり、かつ反り量が0.4mm以下であることを特徴とする上記第一～十一のいずれかに記載の光情報記憶媒体が提供される。

【0020】第十三に、可逆表示記録層と支持体と接着剤層もしくは粘着層とをこの順で設けた可逆表示記録ラベルを、基体および光情報記憶層を有する光情報記憶媒体に貼り付けて一体化したことを特徴とする上記第一～十二のいずれかに記載の光情報記憶媒体が提供される。

【0021】第十四に、可逆表示記録層に記録され視覚的に認識できる情報の少なくとも一部が、バーコードで表示されることを特徴とする上記第一～十三のいずれかに記載の光情報記憶媒体が提供される。

【0022】第十五に、可逆表示記録層の背面に光反射層を設けることを特徴とする上記第一～十四のいずれかに記載の光情報記憶媒体が提供される。

【0023】第十六に、光情報記憶層と可逆表示記録層



との間であって該光情報記憶層近傍にレーザ光の反射の機能及び該光情報記憶層の加熱防止の機能を有する反射放熱層を設け、該反射放熱層が表示コントラストを向上させるために可逆表示記録層の背面に設けられる光反射層を兼ねることを特徴とする上記第十五に記載の光情報記憶媒体が提供される。

【0024】第十七に、可逆表示記録層を形成した側の光情報記憶媒体の表面の十点平均粗さ ( $R_z$ ) が  $0.3 \sim 3.0 \mu m$  である (JIS B0601) ことを特徴とする上記第一～十六のいずれかに記載の光情報記憶媒体が提供される。

【0025】第十八に、可逆表示記録層を形成した側の光情報記憶媒体の表面の中心線平均粗さ ( $R_a$ ) が  $0.05 \sim 1.0 \mu m$  である (JIS B0601) ことを特徴とする上記第一～十六のいずれかに記載の光情報記憶媒体が提供される。

【0026】第十九に、基体の光情報記憶層形成面側の少なくとも一部に可逆表示記録領域を設け、さらに同一面側の一部に不可逆表示記録領域を設けることを特徴とする上記第一～十八に記載の光情報記憶媒体が提供される。

【0027】第二十に、不可逆表示記録領域が、水性インクが定着可能な親水性表面であることを特徴とする上記第十九に記載の光情報記憶媒体が提供される。

【0028】第二十一に、不可逆表示記録領域が、熱転写記録方法により画像を形成し定着できる受容層を有することを特徴とする上記第十九又は二十に記載の光情報記憶媒体が提供される。

【0029】第二十二に、基体と光情報記憶層と可逆表示記録層とをこの順に一体的に設けてなる光情報記憶媒体を用い、レーザ光を照射し光学的に読み取り可能な情報を記憶および／または書き換えし、該記憶および／または書き換えた情報の少なくとも一部を該可逆表示記録層に記録および／または書き換えて視覚的に認識し得るようにすることを特徴とする光情報記憶媒体の表示記録方法が提供される。

【0030】第二十三に、可逆表示記録層が熱により透明度もしくは色調が変化する熱可逆表示記録層であり、光情報記憶層に記憶された情報の少なくとも一部を加熱により該熱可逆表示記録層に記録および／または書き換えて視覚的に認識し得るようにすることを特徴とする上記第二十二に記載の光情報記憶媒体の表示記録方法が提供される。

【0031】第二十四に、基体のガラス転移温度の  $1.6$  倍の温度以下で、熱可逆表示記録層を記録および／または書き換えて視覚的に認識し得るようにすることを特徴とする上記第二十三に記載の光情報記憶媒体の表示記録方法が提供される。

【0032】第二十五に、基体のガラス転移温度の  $1.3 \times (L_r + L_d) / (L_r + 0.8 \times L$

d)

【 $L_r$ : 熱可逆表示記録層の膜厚 ( $\mu m$ )、 $L_d$ : 基体の熱可逆表示記録層側の面から熱可逆表示記録層の基体側の面までの距離 ( $\mu m$ )】倍の温度以下で、熱可逆表示記録層を記録および／または書き換えて視覚的に認識し得るようにすることを特徴とする上記第二十三又は第二十四に記載の光情報記憶媒体の表示記録方法が提供される。

【0033】第二十六に、基体の光情報記憶層形成面側の少なくとも一部に可逆表示記録領域を設け、さらに同一面側の一部に不可逆表示記録領域を設けてなる光情報記憶媒体を用い、該不可逆表示記録領域に画像状に少なくとも染料または顔料を含む材料を付着させ画像を形成することを特徴とする上記第二十二～二十五のいずれかに記載の光情報記憶媒体の表示記録方法が提供される。

【0034】第二十七に、基体の光情報記憶層形成面側の少なくとも一部に可逆表示記録領域を設け、さらに同一面側の一部に水性インクが定着可能な親水性表面である不可逆表示記録領域を設けてなる光情報記憶媒体を用い、インクジェット記録方法により水性インクを該不可逆表示記録領域に付着させ画像を形成することを特徴とする上記第二十六に記載の光情報記憶媒体の表示記録方法が提供される。

【0035】第二十八に、基体の光情報記憶層形成面側の少なくとも一部に可逆表示記録領域を設け、さらに同一面側の一部に熱転写画像が定着可能な不可逆表示記録領域を設けてなる光情報記憶媒体を用い、熱転写記録方法により少なくとも顔料もしくは染料を含む材料を該不可逆表示記録領域に付着させ画像を形成することを特徴とする上記第二十六に記載の光情報記憶媒体の表示記録方法が提供される。

【0036】

【発明の実施の形態】以下、本発明をさらに詳細に説明する。本発明の光情報記憶層は、レーザ光を照射し光学的に読み取り可能な情報を記憶できるものならば何でも良く、さらに該情報が書き換えできることが好ましい。光情報記憶層の具体的な材料としては相変化型記憶材料や光磁気記憶材料などが挙げられる。好ましくは相変化型記憶材料が使用され、例としては所謂カルコゲン系合金材料が挙げられる。より詳しい具体例としては、FeTbCo系の光磁気記録材料、GeSbTe、AgInSbTe系の相変化形記録材料等が使用できる。なかでも、AgInSbTe系の相変化形記録材料が記録感度、高い消去比等の点で好適である。

【0037】図1は、本発明におけるAgInSbTe系の相変化形記録材料を用いた光情報記憶媒体の代表例である。基本的な構成は、案内溝を有する基体1上に第一誘電体層2、光情報記憶層3、第二誘電体層4、反射放熱層5、可逆表示記録層7が設けられている。さらに、好ましくは、反射放熱層5と可逆表示記録層7の間

に中間層6、および基体1の裏面にハードコート層8を有する。誘電体層2、4は必ずしも光情報記憶層の両側に設ける必要はないが、基体1がポリカーボネート樹脂のように耐熱性が低い材料の場合には第一誘電体層2を設けることが望ましい。

【0038】光情報記憶層3の膜厚は、5～100nmが好ましく、さらに好ましくは10～50nm、特に好ましくは15～25nmである。光情報記憶層3は、スパッタリング、イオンプレーティング、真空蒸着、プラズマCVD法等によって作製できる。

【0039】基体1の材料は、通常、ガラス、セラミックス、あるいは樹脂であり、なかでも樹脂基体が成形性、コスト、軽量といった点で好適である。樹脂の代表例として、ポリカーボネート樹脂、アクリル樹脂、エポキシ樹脂、ポリスチレン樹脂、アクリロニトリルスチレン共重合樹脂、ポリエチレン樹脂、ポリプロピレン樹脂、シリコーン樹脂、フッ素樹脂、ABS樹脂、ウレタン樹脂などがあげられるが、加工性、光学特性、耐熱特性等から、ポリカーボネート樹脂、アクリル系樹脂が好ましい。基体1の形状は、通常ディスク状であるが、カード状あるいはシート状であってもよい。基体1の厚さは1.2mm、0.6mm、0.3mm等の任意のものが使用できるが、クロストークの基体チルト依存性の観点から、厚さの小さいものが望まれる。しかし、製膜上の困難や歩留り等を考慮すると1.2mm、0.6mmくらいが好ましい。

【0040】樹脂基体の場合、該樹脂のガラス転移温度 $T_g$ は、100℃以上が好ましく、120℃以上が更に好ましく、そして200℃以下が好ましく、180℃以下が更に好ましい。基体の樹脂のガラス転移温度 $T_g$ が、この温度より低くなると基体に変形しやすくなるという不具合があり、この温度より高くなると成形しにくくなるという不具合がある。基体の樹脂のガラス転移温度 $T_g$ は、通常の方法で測定される。通常は動的粘弾性測定やDSCで測定され、動的粘弾性測定では $\tan \delta$ もしくは $E''$ のピーク温度が $T_g$ にあたるとされる。

【0041】本発明で使用する第一誘電体層2および第二誘電体層4は、 $\text{SiO}_2$ 、 $\text{SiO}_3$ 、 $\text{ZnO}$ 、 $\text{SnO}_2$ 、 $\text{Al}_2\text{O}_3$ 、 $\text{TiO}_2$ 、 $\text{In}_2\text{O}_3$ 、 $\text{MgO}$ 、 $\text{ZrO}_2$ などの酸化物、 $\text{Si}_3\text{N}_4$ 、 $\text{AlN}$ 、 $\text{TiN}$ 、 $\text{BN}$ 、 $\text{ZrN}$ などの窒化物、 $\text{ZnS}$ 、 $\text{In}_2\text{S}_3$ 、 $\text{TaS}_4$ などの硫化物、 $\text{SiC}$ 、 $\text{TaC}$ 、 $\text{B}_4\text{C}$ 、 $\text{WC}$ 、 $\text{TiC}$ 、 $\text{ZrC}$ などの炭化物やダイヤモンド状炭素、あるいは、それらの混合物が好ましい。これら第一誘電体層2および第二誘電体層4の膜厚は、スパッタリング、イオンプレーティング、真空蒸着、プラズマCVD等によって作製できる。第一誘電体層2の膜厚は、50～500nm、好ましくは100～300nm、更に好ましくは150～250nmである。第二誘電体層4の膜厚は、5～200nm、好ましくは10～50nmである。

【0042】本発明で使用する反射放熱層5は、 $\text{Al}$ 、 $\text{Ag}$ 、 $\text{Au}$ などの金属材料、およびそれらに $\text{Ti}$ 、 $\text{Cr}$ 、 $\text{Si}$ 、 $\text{Ta}$ などを添加したものが使用できる。反射放熱層は、スパッタリング、イオンプレーティング、真空蒸着、プラズマCVD等によって作製できる。その膜厚は、好ましくは30～300nm、更に好ましくは50～250nm、特に好ましくは70～200nmである。

【0043】中間層6は、必要に応じて設けられ、好ましくは樹脂を主体とした材料で構成される。具体的にはアクリル系やメタクリル系モノマーを主体とした紫外線硬化性樹脂が好ましく用いられる。中間層6は、スピンコートなどの塗工方法により形成され、光情報記憶層3や反射放熱層5を保護する機能および可逆表示記録層7と反射放熱層5以下とを接着する機能を有する。その膜厚は、0.5～20 $\mu\text{m}$ が好ましく、さらに好ましくは1.0～15 $\mu\text{m}$ である。

【0044】可逆表示記録層7の材料としては、エレクトロクロミック材料、フォトクロミック材料、サーモクロミック材料、磁気記録材料、双方向安定性(Bistable)液晶材料、熱可逆記録材料などが挙げられるが、エネルギーを印加することにより第一の透明度もしくは色調となり、再度同一もしくは異なるエネルギーを印加することにより第二の透明度もしくは色調となり、前述の第一および第二の透明度もしくは色調はエネルギーを印可することなしに保持できるものが好ましい。印加されるエネルギーとしては、光、熱、電界、磁気などが挙げられるが、安定性とコストの面から熱エネルギーが好適に用いられる。可逆表示記録層7の膜厚は、それぞれの材料によっても異なるが、0.5～300 $\mu\text{m}$ が好ましく、さらに好ましくは1.0～100 $\mu\text{m}$ であり、特に好ましくは2.0～30 $\mu\text{m}$ である。

【0045】従って、熱可逆表示記録層は、熱により透明度や色調が可逆的に変化するものならばどのようなものでもよいが、エネルギーの印加なしに常温で色調及び/又は透明度が異なる2以上の形態を保持できるものであることが好ましい。例としてポリマーを2種以上混合して、その相溶状態の違いで透明、白濁に変化するもの(特開昭61-258853号公報)、液晶高分子の相変化を利用したもの(特開昭62-66990号公報、P2右上3行目～P4左上17行目)、常温より高い第1の特定温度で第1の色の状態となり、第1の特定温度よりも高い第2の特定温度で加熱し、その後冷却することにより第2の色の状態となるもの、等が挙げられる。

【0046】特に、第1の特定温度に加熱した後と第1の特定温度より高い第2の特定温度に加熱した後で透明度や濁度、色調などの色の状態が変化するものは、温度を制御しやすいため好適に用いられる。これらの具体例としては、樹脂中に脂肪酸などの長鎖低分子を分散し第1の特定温度で透明状態となり、第2の特定温度で白濁

状態となるもの（特開昭55-154198号公報）、特定の樹脂と脂肪酸等を用い第1の特定温度で白濁状態となり、第2の特定温度で透明状態となるもの（特開平3-169590号公報）、ロイコ染料と長鎖アルキル顔色剤を用い第2の特定温度に加熱後、黒、赤、青等に発色し、第1の特定温度で消色するもの（特開平5-124360号公報、特開平5-294063号公報、特開平6-171225号公報）、ロイコ染料と両性顔色剤を用い第1の特定温度で発色し、第2の特定温度で消色するもの（特開平2-188293号公報、特開平2-188294号公報）等が挙げられる。

【0047】これらの中でも、ロイコ染料を用いた黒、赤、青等に発色するものはコントラストがよいので好適に用いられ、ロイコ染料を用いたタイプの中でも長鎖アルキル顔色剤を用いたものは発色と消色の温度を制御しやすいので、好ましく用いられる。一方、脂肪酸などの有機低分子物質を樹脂中に分散したもので第1の特定温度で透明状態となり第2の特定温度に加熱後、白濁状態となるものは、ロイコ染料を用いたタイプが化学的変化であるのに対し物理的変化であるため、保存安定性が良く、感度及び耐久性もよいという利点があり、更に好ましく用いられる。

【0048】この樹脂母材及びこの樹脂母材中に分散された有機低分子物質を主成分とし第1の特定温度で透明状態となり第2の特定温度に加熱後、白濁状態となる熱可逆表示記録材料を具体的に説明する。この熱可逆表示記録材料は、透明度変化（透明状態、白濁不透明状態）を利用して、この透明状態と白濁不透明状態との違いは次のように推測される。すなわち、(I) 透明の場合には樹脂母材中に分散された有機低分子物質の粒子は有機低分子物質と樹脂母材は隙間なく密着しており、また粒子内部にも空隙はなく、片側から入射した光は散乱されることが無く反対側に透過するため透明に見えること、また、(II) 白濁の場合には有機低分子物質の粒子は有機低分子物質の微細な結晶で構成されており、結晶の界面若しくは粒子と樹脂母材の界面に隙間ができ片側から入射した光は空隙と結晶、空隙と樹脂の界面で屈折し、散乱されるため白く見えること、等に由来している。

【0049】図2（熱による透明度の変化を表わしている）において、樹脂母材とこの樹脂母材中に分散された有機低分子物質とを主成分とする熱可逆表示記録材料は、例えば $T_0$ 以下の常温では白濁不透明状態にある。これを加熱していくと温度 $T_1$ から徐々に透明になり始め、温度 $T_2 \sim T_3$ に加熱すると透明となり、この状態で再び $T_0$ 以下の常温に戻しても透明のままである。これは温度 $T_1$ 付近から樹脂が軟化し始め、軟化が進むにつれ、樹脂が収縮し樹脂と有機低分子物質粒子との界面若しくは粒子内の空隙を減少させるため、徐々に透明度が上がり、温度 $T_2 \sim T_3$ では有機低分子物質が半溶融状態

となり、残った空隙を溶融した有機低分子物質が埋めることにより透明となり、種結晶が残ったまま冷却される比較的高温で結晶化し、その際樹脂がまだ軟化状態のため、結晶化にともなう粒子の体積変化に樹脂が追従し、空隙が出来ず透明状態が維持されるためと考えられる。更に $T_4$ 以上の温度に加熱すると、最大透明度と最大不透明度との中間の半透明状態になる。次に、この温度を下げて行くと、再び透明状態をとることなく最初の白濁不透明状態に戻る。これは温度 $T_4$ 以上で有機低分子物質が完全に溶融した後、過冷却状態となり $T_0$ より少し高い温度で結晶化し、その際、樹脂が結晶化にともなう体積変化に追従できず、空隙が発生するためであると思われる。ただし図2に示した温度-透明度変化曲線は代表的な例を示しただけであり、材料をかえることにより各状態の透明度等にその材料に応じて変化が生じることがある。

【0050】この熱可逆表示記録材料に用いられる樹脂としては、ガラス転移温度が $60^\circ\text{C}$ 以上が好ましく、 $70^\circ\text{C}$ 以上が更に好ましく、そして $120^\circ\text{C}$ 以下が好ましく、 $100^\circ\text{C}$ 以下が更に好ましい。ガラス転移温度が低すぎると画像耐熱性が低下し、高すぎると消去性が低下するという不具合が生じる。具体的には、ポリ塩化ビニル、塩化ビニル-酢酸ビニル共重合体、塩化ビニル-酢酸ビニル-ビニルアルコール共重合体、塩化ビニル-酢酸ビニル-マレイン酸共重合体、塩化ビニル-アクリレート共重合体等の塩化ビニル系共重合体；ポリ塩化ビニリデン、塩化ビニリデン-塩化ビニル共重合体、塩化ビニリデン-アクリロニトリル共重合体等の塩化ビニリデン系共重合体；ポリエステル；ポリアミド；ポリアクリレート又はポリメタクリレート或いはアクリレート、メタクリレート共重合体；シリコーン樹脂、ポリエチレン、ポリプロピレン、ポリスチレン、ポリアクリルアミド、ポリビニルピロリドン、天然ゴム、ポリビニルアルコール、ポリアクロレイン、ポリカーボネート等が挙げられる。これらの樹脂は少なくとも一種で或いは二種以上混合して用いてもよい。

【0051】上記樹脂の中ではポリ塩化ビニル、塩化ビニル-酢酸ビニル共重合体、塩化ビニル-酢酸ビニル-ビニルアルコール共重合体、塩化ビニル-酢酸ビニル-マレイン酸共重合体、塩化ビニル-アクリレート共重合体等の塩化ビニル系共重合体が好ましく用いられる。さらに繰り返し耐久性を向上させるには、樹脂を架橋することが好ましく、架橋する方法としては熱、紫外線、電子線によるのが好ましい。樹脂を架橋させる際には、各種の架橋剤を用いても良い。例えば、熱架橋の場合には塩化ビニル-酢酸ビニル-ビニルアルコール共重合体などのヒドロキシル基を有する樹脂にイソシアネート基を有する材料を組み合わせて架橋する方法があり、紫外線架橋、電子線架橋の場合にはアクリル系またはメタクリレート系のモノマーやオリゴマーを樹脂とともに用いて



架橋する方法などがあるが、これらに限定されるものではない。

【0052】これらの樹脂、架橋剤および架橋方法は、特開昭64-62368号、特開平3-227688号、特開平7-96679号、特開平7-172072号などの公報に記載されている公知の材料、公知の組み合わせおよび公知の架橋方法は全て使用可能である。

【0053】一方、有機低分子物質としては熱可逆表示記録層中で粒子状になるものであればよく、一般に融点30～200℃、好ましくは50～200℃程度のものが使用される。このような有機低分子物質としては、長鎖炭化水素を有する長鎖炭化水素含有化合物が好ましい。長鎖炭化水素の炭素数は、6以上が好ましく、8以上が更に好ましく、10以上が特に好ましく、50以下が好ましく、40以下が更に好ましく、30以下が特に好ましい。この炭素数は、一つの分子の中で2カ所以上に分割されていてもよく、一つの分子内の炭化水素鎖の合計の炭素数を表している。

【0054】有機低分子物質は、低融点の材料と高融点の材料を組み合わせる用いることが好ましい。低融点有機低分子物質と高融点低分子物質の融点の温度差は30℃以上が好ましく、40℃以上が更に好ましく、50℃以上が特に好ましい。融点の異なる有機低分子物質を組み合わせる用いることにより、透明になる温度の範囲を拡大することができる。

【0055】低融点有機低分子物質の融点は、50℃以上が好ましく、70℃以上が更に好ましく、80℃以上が特に好ましく、そして100℃未満であるのが好ましい。低融点有機低分子物質の融点が上がると画像耐熱性が向上する。高融点有機低分子物質の融点は、100℃以上が好ましく、120℃以上が更に好ましく、130℃以上が特に好ましく、140℃以上がより好ましく、200℃以下が好ましく、180℃以下がさらに好ましく、170℃以下が特に好ましい。高融点有機低分子物質の融点が上がると、低融点有機低分子物質の融点との温度差が拡大し、透明化温度幅が広くなり処理速度が上がっても透明化しやすくなり、高融点有機低分子物質の融点が下がると画像形成の感度が向上する。

【0056】低融点有機低分子物質の具体例としては、脂肪酸エステル、二塩基酸エステル、多価アルコールジ脂肪酸エステル、高級アルキル基を有するケトン、脂肪酸、アルキルアミド、アルキル尿素が挙げられるが、これらに限定されるものではない。これらは少なくとも1種あるいは2種以上混合して用いられる。

【0057】高融点有機低分子物質の具体例としては、脂肪族飽和ジカルボン酸、高級アルキル基を有するケトンから誘導されるセミカルバゾン、 $\alpha$ -ホスホノ脂肪酸、脂肪酸アミド、脂肪族ビスアミド、脂環式ジカルボン酸、ステロイド骨格を有する脂肪酸などが挙げられ、下記のものが好ましいが、これらに限定されるものでは

ない。これらは、一種又は二種以上混合して用いられる。

【0058】これらの有機低分子物質は、特開平2-1363、特開平3-2089、特開平5-77549、特開平5-96850、特開平5-124343、特開平5-294062、特開平6-48024、特開平8-20167などに記載されている公知の材料および公知の組み合わせは全て使用可能である。

【0059】これらの低融点有機低分子物質と高融点有機低分子物質の混合重量比は95:5～5:95が好ましく、90:10～10:90が更に好ましく、80:20～20:80が特に好ましい。

【0060】なお、熱可逆表示記録層中の有機低分子物質と樹脂との割合は、重量比で2:1～1:16程度が好ましく、1:2～1:8が更に好ましく、1:2～1:4が特に好ましい。樹脂の比率がこれ以下になると、有機低分子物質を樹脂中に保持した膜に形成することが困難となり、またこれ以上になると、有機低分子物質の量が少ないため、不透明化が困難になる。

【0061】熱可逆表示記録層には以上の成分の他に、透明画像の形成を容易にするために、界面活性剤、可塑剤等の添加剤を添加することができる。これらは例えば特開昭63-104879号公報、特開昭63-178079号公報などの公報に開示されている。しかしながら本発明において使用できる添加剤はこれらに限定されるものではない。

【0062】次に、ロイコ染料と長鎖アルキル顔色剤とを用い、発色と消色が可能な熱可逆表示記録材料の詳細を説明する。熱可逆表示記録材料は樹脂バインダー中にロイコ染料および顔色剤を分散させることによって形成される。ここで用いられるロイコ染料は、例えばトリフェニルメタンフタリド系化合物、フルオラン系化合物、フェノチアジン系化合物、ロイコオーラミン系化合物、インドリノフタリド系化合物などから選択できる。

【0063】顔色剤は、分子内にロイコ染料を発色させる顔色能をもつ構造、例えばフェノール性水酸基、カルボン酸基、リン酸基などと、分子間の凝集力を制御する構造、例えば長鎖炭化水素基が連結した構造とをもつ化合物である。連結部分にはヘテロ原子を含む2価の基を介していても良く、また長鎖炭化水素基中にもヘテロ原子を含む2価の基または芳香族基が含まれていても良い。具体的には特開平5-124360号公報などに記載されている公知の顔色剤が使用できる。この顔色剤の融点は120℃以上が好ましく、140℃以上が更に好ましく、そして200℃以下が好ましく、180℃以下が更に好ましい。顔色剤の融点が低すぎると消去性が低下し、高すぎると画像形成に要するエネルギーが高くなり、感度が低下するという不具合が生じる。

【0064】図3は、この組成物の発色温度と温度との関係を示したものである。はじめ消色状態(A)にある

組成物を昇温していくと、溶融し始める温度 $T_1$ で発色が起こり溶融発色状態(B)となる。溶融発色状態(B)から急冷すると発色状態のまま室温に下げることができ、固まった発色状態(C)となる。この発色状態が得られるかどうかは、溶融状態からの降温の速度に依存しており、徐冷では降温の過程で消色が起き、はじめと同じ消色状態(A)あるいは急冷発色状態(C)より相対的に濃度の低い状態が形成される。一方、急冷発色状態(C)を再び昇温していくと発色温度より低い温度 $T_2$ で消色が起き(DからE)、ここから降温するとはじめと同じ消色状態(A)に戻る。

【0065】可逆表示記録層を円盤状の基体と光情報記憶層に一体的に設ける方法は、例えば、支持体上に可逆表示記録層を設けかつ支持体の可逆表示記録層とは逆側に接着層もしくは粘着層を設けて可逆表示記録が可能なラベル(可逆表示記録転写ラベル)を作成し、該ラベルを貼る方法(図4)、支持体上に可逆表示記録層を設け必要に応じてその上に接着層もしくは粘着層を設け、その接着層もしくは粘着層とディスクを接着もしくは粘着した後、支持体を剥がして可逆表示記録層を転写する方法(図5)、直接、可逆表示記録層形成溶液を塗布する方法などが挙げられる。ここで、図5(a)は可逆表示記録転写ラベル20を用い可逆表示記録層を転写する前を示し、図5(b)は可逆表示記録層を転写した後、支持体を除いた様子を示す。

【0066】ラベルを貼る方法は、ラベルの支持体が断熱層の役割を果たし可逆表示記録層に到達した熱を基体に伝わりにくくすることやラベル自体は大面积で塗工できるためコストが安くできるという利点がある。この際、ラベルの接着力はJISK-6854、180度剥離の方法で測定した引張り荷重の平均値で表した場合、 $0.5\text{ kgf}/25\text{ mm}$ 以上であることがさらに好ましい。この接着力が小さいと繰り返し使用中にラベルが剥がれてしまうという不具合が生じる。また、可逆表示記録層を転写する方法や可逆表示記録層形成溶液を塗布する方法は、光情報記憶媒体の全体の厚みを薄くでき、基体が円盤状の場合、ディスクの回転のムラが発生しにくいという利点がある。

【0067】基体が円盤状の場合の例を図6に示す。図6(a)では、可逆表示記録層はドーナツ状に設けられている。可逆表示記録層の形成位置は、ディスクの外周部より内側にあることが好ましく、その差 $d_1$ は、 $0.5\text{ mm}$ 以上が好ましく、 $1.0\text{ mm}$ 以上が好ましい。また、可逆表示記録層の形成位置は、ディスクの内周部より外側にあることが好ましく、その差 $d_2$ は、 $0.5\text{ mm}$ 以上が好ましく、 $1.0\text{ mm}$ 以上が好ましい。ディスクの外周部や内周部の位置と可逆表示記録層の位置のズレが少ないと可逆表示記録層が剥がれやすくなる。

【0068】なお、基体が円盤状の場合には、上記のよ

うに必ずしも可逆表示記録層をドーナツ状に設ける必要はなく、図6(b)のように部分的に設けても良いが、円盤の中心点に対し点対称であることが好ましい。

【0069】可逆表示記録層が透明状態と白濁状態が可逆的に変化する材料の場合、特にコントラストの向上をはかるために可逆表示記録層の背面に光を反射する層を設けることが好ましい。光を反射する層は、誘電体層を兼ねた反射誘電体層であっても良い。これにより、構造が簡略化でき作成の手間を低減できる。また、図4の可逆表示記録層7と支持体10との間や支持体10と接着層もしくは粘着層9との間、図5の可逆表示記録層7と接着層もしくは粘着層9との間や接着層もしくは粘着層9と中間層6との間に光反射層を設けても良い。光反射層は例えばAl、Ni、Snなどの金属を蒸着して形成される。

【0070】接着剤層または粘着剤層9の材料の例としては、ユリア樹脂、メラミン樹脂、フェノール樹脂、エポキシ樹脂、酢ビ系樹脂、酢酸ビニル-アクリル系共重合体、エチレン-酢酸ビニル共重合体、アクリル系樹脂、ポリビニルエーテル系樹脂、塩化ビニル-酢酸ビニル系共重合体、ポリスチレン系樹脂、ポリエステル系樹脂、ポリウレタン系樹脂、ポリアミド系樹脂、塩素化ポリオレフィン系樹脂、ポリビニルブチラール系樹脂、アクリル酸エステル系共重合体、メタクリル酸エステル系共重合体、天然ゴム、シアノアクリレート系樹脂、シリコン系樹脂などが挙げられるが、これらに限定されるものではない。接着剤層または粘着剤層9の材料はホットメルトタイプでも良い。ラベルの場合は剥離紙を用いても良いし、無剥離紙タイプでもよい。

【0071】可逆表示記録転写ラベルに用いられる支持体の例としては、ポリイミドフィルム、アラミドフィルム、ポリフェニルサルファイドフィルム、ポリエステルフィルムなどが挙げられるが、これらに限定されるものではない。支持体の厚みは、 $3\text{ }\mu\text{m}$ 以上が好ましく、 $10\text{ }\mu\text{m}$ 以上が更に好ましく、 $20\text{ }\mu\text{m}$ 以上が特に好ましく、そして $250\text{ }\mu\text{m}$ 以下が好ましく、 $150\text{ }\mu\text{m}$ 以下が更に好ましく、 $100\text{ }\mu\text{m}$ 以下が特に好ましい。支持体が薄すぎると可逆表示記録層などの塗工乾燥時や、ラベルを貼る際にシワが発生するなどの不具合が生じ、支持体が厚すぎるとディスクドライブで情報の記憶もしくは読み取りに不具合が生じる。

【0072】可逆表示記録層の上には、可逆表示記録層を機械的なストレスから保護するために保護層を設けることが好ましい。サーマルヘッドなどを接触させ加熱する場合には、熱と機械的ストレスの両方から表面に傷が付かないように保護するため特に必要とされる。保護層の厚みは、 $0.1\sim 20\text{ }\mu\text{m}$ が好ましく、更に $0.5\sim 10\text{ }\mu\text{m}$ が好ましい。保護層の材料は、樹脂が好ましく、熱硬化性樹脂や紫外線硬化性樹脂や電子線硬化性樹脂などの硬化性樹脂がさらに好ましい。具体的には、シ

リコーン系ゴム、シリコーン樹脂（特開昭63-221087号公報）、ポリシロキサングラフトポリマー（特願昭63-317385号明細書に記載）や紫外線硬化樹脂又は電子線硬化樹脂（特願平2-566号明細書に記載）等が挙げられる。

【0073】保護層は通常、印刷もしくは塗布により形成される。塗布時に溶剤を用いる場合には、その溶剤は、記録層の樹脂ならびに有機低分子物質を溶解しにくいほうが望ましい。保護層中には表面の摩擦係数を下げるために溶剤を入れても良い。さらに表面を粗面化するために有機もしくは無機のフィラーを入れても良い。保護層の接着性を向上させるために保護層と可逆表示記録層の間に、樹脂を主体とした層を設けても良い。

$$T_r \leq 1.6 \times T_g \quad (式1)$$

上記の関係は、下記式3がさらに好ましく、式4が特に

$$T_r \leq 1.5 \times T_g \quad (式3)$$

$$T_r \leq 1.4 \times T_g \quad (式4)$$

【0076】この熱可逆表示記録層の記録温度が高すぎると基体に変形し、基体を円盤状としディスクとした際にディスクの変形によりレーザービームの入射および反射に影響を及ぼし記憶情報の読み取りや書き込みできないという不具合があり、該記録温度が低すぎると画像の耐熱性が劣るといふ不具合がある。

【0077】ここで、熱可逆表示記録層の記録温度とは、画像を形成または消去する温度のうち、どちらか高い温度を示す。具体的には下記のような加熱方法で記録温度（ $T_r$ ）を決定する。加熱には熱傾斜試験機（東洋精機製、HG-100）を用いる。この熱傾斜試験機は5つの加熱ブロックを持ち、各加熱ブロックは個別に温度を設定でき、加熱時間、圧力をコントロールすることも可能であり、設定された条件で、一度に5つの異なる温度で加熱することが出来る。加熱の条件は加熱時間は1秒とし、加熱温度は加熱しても透明度または色調が変化しない低温から1～5℃の等間隔で充分に変化する温度まで加熱する。加熱ブロックとの粘着を防ぐため、耐熱性の良いポリイミドやポリアミドなどでできた10μm以下の薄いフィルムを介して加熱しても良い。光情報記憶媒体上に熱可逆表示記録層が設けられたままでは加熱ブロックとの当たりが悪い場合には、熱可逆表示記録層を剥がして加熱しても良い。加熱後急冷する必要がある場合は、加熱ブロックで加熱後、金属に接触させる方法や冷水、液体窒素に浸ける方法により急冷しても良い。

【0078】そのように加熱した後、常温に冷却し、マクベス反射濃度計RD-914を用い、各温度で加熱した部位の濃度を測定し図8のように横軸を熱傾斜試験機の設定温度、縦軸を反射濃度としたグラフを作成する。透明状態と白濁状態とに変化する熱可逆表示記録層の場合、その熱可逆表示記録層の背面に光反射層があればそ

【0074】また、本発明はDVDなどのように基体を二枚貼り合わせても良い。図7に構成を示す。この場合には、第一の基体1'と光情報記憶層3と第二の基体11と可逆表示記録層7をこの順で一體的に設けることになる。可逆表示記録層7を一體的に設けるには、前述の方法や材料が適用可能である。

【0075】前述したように可逆表示記録層は、熱エネルギーで透明度もしくは色調が変化する熱可逆表示記録タイプのものであるのが好ましい。基体は樹脂であることが好ましく、基体のガラス転移温度（ $T_g$ ）と熱可逆表示記録層の記録温度（ $T_r$ ）が下記式1の関係にあることが好ましい。

好ましい。

のまま測定すればよいが、熱可逆表示記録層だけ剥がしたり透明な支持体だけを有する場合は背面に光を吸収するシートか光を正反射するシートを背面に敷いて濃度を測定する。グラフは各温度毎の濃度値をプロットした後、プロットした隣接点同士を直線で結ぶことにより完成される。記録温度（ $T_r$ ）は、このグラフから読み取る。

【0079】図8（a）は、透明状態と白濁状態に変化し高温で白濁状態となる熱可逆表示記録層を上記の方法で加熱したグラフを示している。図8aで示すように、記録温度（ $T_r$ ）は、飽和記録濃度 $D_s$ から地肌濃度 $D_b$ と $D_s$ の差の十分の一だけ $D_b$ に近づけた濃度値とグラフとの交点の温度である。高温で発色するタイプの場合は、図8（b）で示すように図8（a）とは上下が逆になるが、 $T_r$ の定義は同じである。また、温度の変化によって透明度や色調が変わる場合を図8（c）に示す。図8（c）は、図2で示した常温より高い温度で透明状態となり、その温度より高い温度で白濁状態となる熱可逆表示記録層を、最初に全体を白濁状態にして置き、指定の温度まで加熱後常温に冷却した後のグラフを示している。この場合は前述したように、高温で変化する白濁になる温度を記録温度（ $T_r$ ）とする。図では示していないが、低温で消色し高温で発色するタイプの熱可逆表示記録層でも同様である。記録層の記録温度（ $T_r$ ）は、120℃以上が好ましく、130℃以上が更に好ましく、そして200℃以下が好ましく、180℃以下が更に好ましい。 $T_r$ が低すぎると消去性が低下し、 $T_r$ が高すぎると印字感度の低下や繰り返し耐久性の低下などの不具合が生じる。

【0080】基体のガラス転移温度（ $T_g$ ）と熱可逆表示記録層の記録温度（ $T_r$ ）とは下記の関係にあることが好ましい。

$$T_r \leq 1.3 \times T_g \times \{ (L_r + L_d) / (L_r + 0.8 \times L_d) \} \quad (式2)$$

〔Tr:熱可逆表示記録層の記録温度(℃)、Tg:基体のガラス転移温度(℃)、Lr:熱可逆表示記録層の膜厚(μm)、Ld:基体の熱可逆表示記録層側の面から熱可逆表示記録層の基体側の面までの距離(μm)〕

【0081】熱可逆表示記録層を短時間で加熱すると、この基体の熱可逆表示記録層側の面から熱可逆表示記録層の基体側の面までの距離Ldの影響が大きくなる。すなわち、加熱時間が長い場合は、熱は基体側に伝達され基体の温度は表面と同じように上昇することになるのに対し、加熱時間が短いと高温となるのは表面近傍だけと

$$Tr \leq 1.2 \times Tg \times \{ (Lr + Ld) \} / \{ (Lr + 0.8 \times Ld) \}$$

(式5)

$$Tr \leq 1.15 \times Tg \times \{ (Lr + Ld) \} / \{ (Lr + 0.8 \times Ld) \}$$

(式6)

【0083】この熱可逆表示記録層の記録温度Trが高すぎると基体に変形し、基体を円盤状としディスクとした際にディスクの変形によりレーザービームの入射および反射に影響を及ぼし記憶情報の読み取りや書き込みできないという不具合があり、該記録温度が低すぎると画像の耐熱性が劣るという不具合がある。熱可逆表示記録層の記録温度Trを上記に示したような条件にするには、熱可逆表示記録材料が下記のようにすることが好ましい。すなわち、熱可逆表示記録材料として、樹脂母材及びこの樹脂母材中に分散された有機低分子物質を主成分とし第1の特定温度で透明状態となり、第2の特定温度に加熱後、白濁状態となる熱可逆表示記録材料を用いた場合には、該有機低分子物質の少なくとも一部として融点が基体のガラス転移温度の1.6倍の温度以下の有機低分子物質を使用することが好ましい。さらに、該有機低分子物質として、二種以上の有機低分子物質を用い、その二種の有機低分子物質の融点の温度の差が30℃以上あることが好ましい。

【0084】電子供与性呈色性化合物と電子受容性化合物との発色反応を利用した熱可逆表示記録材料を用いる場合には、該電子受容性化合物の少なくとも一部として融点が120℃以上かつ基体のガラス転移温度の1.6倍の温度以下の電子受容性化合物を使用することが好ましい。

【0085】基体の熱可逆表示記録層側の面から熱可逆表示記録層の基体側の面までの距離Ldとは、図1の例では基体1と第1誘電体層2との界面から可逆表示記録層7と中間層6との界面間での距離であり、図4の例では基体1と第1誘電体層2との界面から可逆表示記録層7と支持体10の界面間での距離であり、図5(b)では基体1'と第1誘電体層2との界面から可逆表示記録層7と接着剤層もしくは粘着剤層9との界面間での距離であり、図7では第二の基体11と接着剤層もしくは粘着剤層9の界面から可逆表示記録層7と支持体10との界面間での距離である。

【0086】本発明の光情報記憶媒体は、反り角が士

なり表面から離れるに従い温度の上昇は少なくなる。この現象は、レーザー光照射による加熱の場合が顕著であり、その時の加熱時間は500μs以下もしくは100μs以下である。また、サーマルヘッドでの加熱でもレーザー加熱ほど顕著ではないが影響がある場合があり、加熱時間が2ms以下もしくは1ms以下の場合には距離Ldの影響を受けることがある。

【0082】上記の関係は、下記の式5がさらに好ましく、式6が特に好ましい。

0.6deg以下であることが好ましい。さらに本発明の光情報記憶媒体は、反り量が0.4mm以下であることが好ましい。反り角とは、完全に平らなディスクをクランプした時のディスク面を基準面とし、測定するディスクの全ての面に接線を引いた場合に接線と基準面が作る角度の中の最大角と定義される。反り量とは、測定するディスクの基準面から最大に離れた部位と基準面との距離である。反り角や反り量が、これ以上になると、入射した光がディスクに反射された後、ピックアップに戻ることができないため、記憶情報が読みとれなくなるという不具合が発生する。また、書き込む際には、ビームスポットが変形し、形の良いビットが形成できないため、記憶情報が読みとれなくなるという不具合が発生する。

【0087】本発明の光情報記憶媒体は、基体が円盤状であり、重心は2.5g・mm未満であることが好ましい。重心の値は、ディスクの重量(g)にディスクの中心から重心までの距離(mm)をかけたもので、重心がこの値より大きくなると、高速再生の際、おれが大きくなり再生ができなくなるという不具合が発生する。

【0088】本発明の光情報記憶媒体の光情報記憶層に記憶され可逆表示記録層に記録された視覚的に認識でき得る情報の少なくとも一部が、バーコードで表示されることが好ましい。

【0089】さらに、可逆表示記録材料として、樹脂母材及びこの樹脂母材中に分散された有機低分子物質を主成分とし第1の特定温度で透明状態となり第2の特定温度に加熱後、白濁状態となる熱可逆表示記録材料を用いた場合には、バーコードを読み取る関係から、有機低分子物質の粒子の平均粒子径がバーコードを読み取る際の光源の波長の1/8から2倍までの範囲にあるとき、バーコードの読み取り時のコントラストがさらに向上する。こうした現象が何故生じるかはいまだに明らかにされていないが、大よそ次のように推察されている。即ち、白濁度つまり光の散乱度は有機低分子物質粒子中の結晶の大きさと内部空隙の量で決まると考えられ、さら

にこの結晶の大きさと内部空隙の量は有機低分子物質粒子の大きさで決まってくると考えられる。これは、有機低分子物質粒子の大きさにより、樹脂母材とその樹脂母材中に分散されている有機低分子物質との界面の面積が決まり、この界面の面積から樹脂母材と有機低分子物質との相互作用の強さが決まり、その相互作用の強さが粒子中の結晶の大きさに影響を与えるためと推測されている。

【0090】また、ある波長の光を一番散乱しやすい結晶の大きさがあり、これは個々の材料によって異なるが、光の波長より小さい結晶がその波長の光を散乱しやすい。つまり、有機低分子物質の平均粒子径がバーコードを読み取る光の波長の $1/8$ から2倍までの範囲にあるとき白濁状態の有機低分子物質粒子中の多結晶の個々の結晶の大きさがその波長の光を最も散乱しやすい大きさになっているものと考えられている。前記の平均粒子径が読み取り光源の波長の $1/8$ 未満となると、散乱効果が減少し、白濁度が下がり、コントラストが減少し、逆に、2倍を超えると樹脂母材と有機低分子物質との界面の表面積が減少し、樹脂母材と有機低分子物質との相互作用が減少し、有機低分子物質粒子中の結晶の制御がしにくくなると考えられており、白濁度が下がり、コントラストが減少する。なお、有機低分子物質の粒径を制御する方法としては貧溶媒の混入、記録層形成液塗工時の加熱乾燥の制御、分散性を制御するための界面活性剤の添加等が考えられるがこれらに限定されるものではない。

【0091】ところで、従来バーコードを読み取るための光源の波長は600nm以上と規定され(JIS B 9550)、通常600nmから1000nmの範囲の波長の光源が用いられている。具体的にはLED(660nm及び940nmの波長のものが良く用いられる)、レーザ(He-Neレーザで600nm、半導体レーザで680nm、780nm、及び960nmが良く用いられる)が挙げられる。

【0092】本発明の可逆表示記録層に表示されたバーコードによれば、上記したような660nm以上の波長の光源を用いてバーコードを読み取ることは勿論可能であるが、より短い波長の光源を用いることもでき、むしろ短い波長の光源を用いた方がより高いコントラストが得られる。例えば、400~600nmの光を用いれば、600nm~1000nmの光に比べ、コントラストは最大で2倍近くになる。これは波長の短い光の方が有機低分子物質に対する屈折率が大きくなり、光の散乱が増え、そのため白濁度が向上するためであると考えられる。

【0093】なお、ここでいう「バーコード」とは、光の強弱や波長の変化等の光学的変化を可視光の波長域であってもなくても情報として認識しうるものであればよく、従って、二次元バーコード、OCR、カラコード

に代表される他の光学的認識パターン表示体をも包含する。

【0094】前記のように、本発明の光情報記憶媒体の可逆表示記録層として、透明状態と白濁状態に変化する熱可逆表示記録層を用いる場合には、熱可逆表示記録層の背面に光反射層を設けることが好ましい。この光反射層は、図1、4、5、6に記載した反射放熱層5が兼ねても良い。この場合の透明状態に於ける熱可逆表示記録層側の表面から測定した光沢度は、ASTM D523(60°グロスによる)の測定法で150%以上が好ましく、200%以上がさらに好ましく、250%以上が特に好ましい。光沢度が高いほど表示コントラストが向上する。また、光沢度は、700%以下であることが好ましく、600%以下が更に好ましい。光沢度が高いとコントラストは向上するものの、高すぎると見る角度によっては光が正反射し見づらいことがある。光沢度は、光反射層の面の平面度を調整することや表面の凹凸を制御することで調整可能である。

【0095】このため、本発明の光情報記憶媒体の可逆表示記録層側の表面は、JIS B0601の十点平均粗さ(Rz)が0.3~3.0 $\mu$ mであることが好ましく、同じくJIS B0601の中心線平均粗さ(Ra)が0.05~1.0 $\mu$ mであることが好ましい。表面を粗くすることでサーマルヘッドが表面に接触し加熱した際に、サーマルヘッドと記憶媒体の表面が粘着することがなくなり、サーマルヘッドと記憶媒体の間の走行がスムーズになり画像の均一性が向上するという利点がある。表面が粗くなりすぎると表面の光沢度が低下しすぎるため、画像コントラストが低下するという不具合が発生する。

【0096】本発明の光情報記憶媒体は、基体の光情報記憶層形成面側の少なくとも一部に可逆表示記録領域を設け、さらに同一面側の一部に不可逆表示記録領域を設けてもよい。こうすることにより、例えば光情報記憶部の記憶情報の中で、最後に情報を書き替えた日時や書き替えたファイルのタイトルなどのよく書き替える情報を可逆表示記録部に表示記録し、媒体の通し番号や所有者の名前など書き替える必要のない情報を不可逆表示記録領域に表示記録することができ、利用者の利便性が向上する。

【0097】不可逆表示記録領域への記録の方法は、インクジェット記録、熱転写記録、電子写真記録などの方法があるが、これらに限定されるものではない。これらの中では、装置の小型化が可能であるため、インクジェット記録と熱転写記録が好ましい。インクジェット記録は、インクを飛翔させ非接触で記録するため光記憶媒体に歪みを与えることがないという利点がある。熱転写記録は、熱可逆表示記録層への記録に同じサーマルヘッドを用いることができるためさらに装置の小型化、軽量化が可能となるという利点がある。不可逆表示記録領域へ



の記録の方法がインクジェットの場合には不可逆表示記録領域が水性インクが定着可能な親水性表面であることが好ましい。このため、不可逆表示記録領域は、親水性樹脂を用いた材料により形成されることが好ましい。さらに、より水性インクがしみ込むことができるように有機もしくは無機のフィラーを用いてもよい。

【0098】水性インクが定着可能な親水性表面は、例えば印刷、塗布、親水性表面を有するラベルを貼るなどの方法で形成される。

【0099】インクの塗れ性や親水性等の印刷性を良好にするための親水性樹脂膜として、ポリエチレンオキサライド、ポリビニルアルコール、ポリビニルメチルエーテル、ポリビニルホルマール、カルボキシビニルポリマー、ヒドロキシエチルセルロース、ヒドロキシアロピルセルロース、メチルセルロース、カルボキシメチルセルロースナトリウム塩、ポリビニルピロリドン、モルホリンのうちの少なくとも1つを含む樹脂により成膜されているものがあげられる。親水性材料中に、別に添加剤を配合することもできる。例えば、吸水性顔料、湿潤剤、消泡剤、表面張力調整剤等を配合することも望ましい。

【0100】熱転写記録方法は、顔料や染料とワックスや樹脂を主体とした溶融型熱転写記録方法と昇華染料を主体とした昇華型熱転写記録方法がある。溶融型熱転写記録の場合には、転写される表面はあまり限定されず、例えば熱可逆表示記録層やその上に形成された保護層の上に画像を形成することも可能である。昇華型熱転写記録の場合は、中間層上もしくは保護層上に昇華染料が受容される受容層があったほうがよい。受容層と中間層もしくは保護層との間に密着剤層を設けても良い。

【0101】この受容層は、通常の昇華型熱転写記録の印画紙の染料受容層に使用されている、ポリエステル、セルロースエステル、ポリカーボネート、ポリ塩化ビニルなどの染着性樹脂から形成してもよいが、カチオン染料をイオン交換反応により定着保持することのできる層間化合物と樹脂バインダーとから形成し、昇華型熱転写記録時には、染料としてカチオン染料を使用することが好ましい。受容層を層間化合物を用いて形成し、カチオン染料を用いて熱転写記録を行うと、熱転写されたカチオン染料は染料受容層の層間化合物の層間に取り込まれることとなるので、定着性や耐久性に優れた染料画像を得ることが可能となる。

【0102】ここで、受容層に使用する層間化合物としては、特開平4-299183号公報の段落0013~0017に記載されているような化合物を例示することができる。代表的には、イオン交換能を有する粘土系層間化合物、例えばモンモリロナイト群鉱物を好ましく使用することができる。

【0103】可逆表示記録領域と不可逆表示記録領域の位置は、基体が円盤状の場合には、図9に示すように円盤の中心点に対し点対称であることが好ましい。

【0104】光情報記憶媒体の表示記録方法は、基体と光情報記憶層と可逆表示記録層とをこの順に一体的に設けてなる光情報記憶媒体を用い、レーザ光を照射し光学的に読み取り可能な情報を記憶および／または書き換えし、該記憶および／または書き換えた情報の少なくとも一部を該可逆表示記録層に記録および／または書き換えて視覚的に認識し得るようにするものである。

【0105】書き換え表示記録の内容は、タイトル、ファイル名、使用メモリ容量、残メモリ容量、ファイルの作成日、ファイルの更新日や時刻、ファイル形式、任意の画像などであるが、これらに限定されるものではない。

【0106】可逆表示記録層は熱により透明度もしくは色調が変化する熱可逆表示記録層を用いた場合は、加熱により光情報記憶層に記憶された情報の少なくとも一部を該熱可逆表示記録層に記録および／または書き換えして視覚的に認識し得るようにする。この表示記録方法は、基体のガラス転移温度の1.6倍の温度以下で、熱可逆表示記録層を記録および／または書き換えして視覚的に認識し得るようにすることが好ましい。

【0107】また、この表示記録方法は、基体のガラス転移温度の

$$1.3 \times (L_r + L_d) / (L_r + 0.8 \times L_d)$$

倍の温度以下で、熱可逆表示記録層を記録および／または書き換えして視覚的に認識し得るようにすることが好ましい。ここで、 $L_r$ は熱可逆表示記録層の膜厚( $\mu m$ )であり、 $L_d$ は基体の熱可逆表示記録層側の面から熱可逆表示記録層の基体側の面までの距離( $\mu m$ )である。

【0108】熱可逆表示記録層に可逆表示記録する方法としては、画像を形成する手段と画像を消去する手段を別にする方法と画像の形成と消去を同一の加熱手段で行う方法がある。画像を形成する手段と画像を消去する手段を別にする場合には、画像を形成する手段としては例えばサーマルヘッドやレーザなどが用いられ、画像を消去する手段としては例えばホットスタンプ、セラミックヒータ、画像形成手段とは別のサーマルヘッドやレーザなどが用いられる。

【0109】画像の形成と消去を同一の加熱手段で行う場合には、例えばサーマルヘッドやレーザなどが用いられる。画像の形成と消去を同一の加熱手段で行うことにより、装置の小型化が可能となる。また、サーマルヘッドのそれぞれの発熱体ごとに温度を制御し、全体に消去できる温度に加熱し新たな画像を形成する場合に画像を形成できる温度に加熱し、一度に前の画像を消去し新たな画像を形成する、いわゆるオーバーライト記録方法も可能である。

【0110】基体の光情報記憶層形成面側の少なくとも一部に可逆表示記録領域を設け、さらに同一面側の一部

に不可逆表示記録領域を設けてなる光情報記憶媒体を用いる場合の表示記録方法は、該不可逆表示記録領域に画像状に少なくとも染料または顔料を含む材料を付着させ画像を形成するものである。不可逆記録される情報は、例えば媒体の通し番号や可逆表示記録では形成できない写真や絵画などの多色画像などであるが、これらに限定されるものではない。

【0111】この不可逆表示記録領域への記録方法は、インクジェット記録方法により水性インクを該不可逆表示記録領域に付着させ画像を形成することが好ましい。また、この不可逆表示記録領域への記録方法は、熱転写記録方法により少なくとも顔料もしくは染料を含む材料を該不可逆表示記録領域に付着させ画像を形成することが好ましい。不可逆表示記録が熱転写記録であり可逆表示記録が熱可逆表示記録領域への記録の場合には、画像形成に同一のサーマルヘッドを用い、熱転写記録には熱転写リボンを設置し記録し、熱可逆表示記録にはリボンを外しサーマルヘッドを直接、光情報記憶媒体の熱可逆表示記録層側の表面に押しつけ記録することが好ましい。

【0112】

【実施例】以下、本発明を実施例により更に具体的に説明する。なお、実施例中の「部」は重量部を表す。

【0113】【実施例1】幅0.5μm、深さ35nmのグルーブを有する1.2mm厚のポリカーボネート基体に、第一誘電体層、光情報記憶層、第二誘電体層、反

ベヘン酸（シグマ社製試薬、純度99%）	9部
1,4-シスシクロヘキシルジカルボン酸 （東京化成社製、試薬）	0.5部
1,4-トランスシクロヘキシルジカルボン酸 （東京化成社製、試薬）	0.5部
塩化ビニル-酢酸ビニル-ビニルアルコール共重合体 （ユニオンカーバイド社製、VAGH）	27部
イソシアネート化合物 （日本ポリウレタン社製、コロネートHL）	3部
テトラヒドロフラン（THF）	250部
トルエン	20部

よりなる液を塗布し、加熱乾燥して約10μm厚の層を形成した後、60℃の環境下に24時間放置し樹脂を架

橋し熱可逆表示記録層を設けた。

【0115】さらにその上に、	
ウレタンアクリレート系紫外線硬化性樹脂の75%酢酸ブチル 溶液（大日本インキ化学社製、ユニディックC7-157）	10部
炭酸カルシウム（白石工業社製、Brilliant15）	1部
トルエン	10部

よりなる塗液を均一に分散し、分散溶液をワイヤーバーで塗布し、80W/cmの紫外線ランプで硬化させ、約3μm厚の保護層を設けた。この熱可逆表示記録層の記録温度（白濁化温度）は、150℃であった。支持体の熱可逆表示記録層面の裏面に、約5μmのアクリル系の接着剤層を設け、可逆表示記録ラベルを作成した。

【0116】このラベルを図6（a）のようにドーナツ

射放熱層を枚葉形スパッタ装置によって、10秒タクトで連続製膜した。第一誘電体層はZn、S、Si、Oを主成分としたもので、膜厚120nmになるように調整した。光情報記憶層はAg、In、Sb、Teを主成分とし添加元素としてN、Oをそれぞれ1wt%添加し、膜厚30nmになるように調整した。第二誘電体層は第一誘電体層と同様にZn、S、Si、Oを主成分とし、膜厚40nmになるように調整した。そして反射放熱層はAl合金を膜厚100nmになるように調整した。次いで、紫外線硬化樹脂のスピンコートによる基板面側ハードコートを形成し、さらに、紫外線硬化樹脂のスピンコートによりスパッタ膜面側の中間層（約5μm）を形成して、相変化型光ディスクを形成した。このディスクを大口径LDを有する初期化装置によってディスクの光情報記憶層の結晶化処理をおこなった。初期化条件は飽和反射率の95%以上を確保できる条件で行った。

【0114】続いて、次のように加熱により透明状態と白濁状態が変化する熱可逆表示記録層を有するラベルを作成した。透明な50μm厚のポリアラミドフィルム（旭化成社製、アラミカ50R）からなる支持体上にAlを約600Åとなるように真空蒸着して光反射層設けた。さらに塩化ビニル-酢酸ビニル-リン酸エステル共重合体（電気化学工業社製、デンカビニル#1000P）をMEKとトルエンの1:1の混合溶剤に溶解し、加熱乾燥後約1μmとなるようにして接着層を光反射層上に設けた。さらにその上に、

ツ上にして上記のディスク上に張り合わせて、本発明の可逆表示機能付きの光情報記憶媒体を作成した。

【0117】【実施例2】熱可逆表示記録層の塗工液を下記の通り変更する以外は、実施例1と同様にして可逆表示機能付き光情報記憶媒体を作成した。この熱可逆表示記録層の記録温度（白濁化温度）は、175℃であった。

リグノセリン酸メチル(東京化成社製、試薬)	7.5部
デオキシコール酸(東京化成社製、試薬)	2.5部
塩化ビニル-酢酸ビニル-ビニルアルコール共重合体 (ユニオンカーバイト社製、VAGH)	27部
イソシアネート化合物 (日本ポリウレタン社製、コロネートHL)	3部
テトラヒドロフラン (THF)	250部
トルエン	20部

【0118】[実施例3] 熱可逆表示記録層の塗工液を下記の通り変更する以外は、実施例1と同様にして可逆表示機能付き光情報記憶媒体を作成した。この熱可逆表

示記録層の記録温度(白濁化温度)は、132℃であった。

ベヘン酸(シグマ社製試薬、純度99%)	5部
エイコサン2酸(岡村製油社製、SL-20-90)	5部
塩化ビニル-酢酸ビニル-ビニルアルコール共重合体 (ユニオンカーバイト社製、VAGH)	27部
イソシアネート化合物 (日本ポリウレタン社製、コロネートHL)	3部
テトラヒドロフラン (THF)	250部
トルエン	20部

【0119】[実施例4] 可逆表示記録ラベルの支持体を25 $\mu$ m厚のポリアラミドフィルム(旭化成社製、アラミカ25R)とする以外は、実施例1と同様にして可逆表示機能付き光情報記憶媒体を作成した。

【0120】[実施例5] 可逆表示記録ラベルの光反射層上の接着層と保護層と裏面の接着剤層とをなくす以外は、実施例1と同様にして支持体上に可逆表示記録層を作成し、その上に実施例1と同様に接着剤層を設けた。図5に示したように、この接着剤層とディスクの光情報記憶層側の面とを重ねディスクに可逆表示記録層を転写し、さらにその上に実施例1と同様に保護層を設けて、可逆表示機能付き光情報記憶媒体を作成した。

【0121】[実施例6] ディスクの中間層の上に直接、実施例1の熱可逆表示記録層塗液をダイヘッドを用いて塗工し加熱乾燥して約10 $\mu$ m厚の層を形成した後、60℃の環境下に24時間放置し樹脂を架橋して熱可逆表示記録層を設けた。その上に実施例1と同様にして保護層を設け、可逆表示機能付き光情報記憶媒体を作成した。

【0122】[実施例7] 基体の材質をアクリル系樹脂とする以外は、実施例1と同様にして、可逆表示機能付き光情報記憶媒体を作成した。

【0123】[比較例1] 可逆表示機能を付与しない以外は実施例1と同様の処理を行ない、相変化型光ディスクを形成した後、結晶化処理を行なった。

【0124】上記のように作成した実施例1～7および比較例1の光情報記憶媒体を用い、CD-RWドライブ(リコー社製、MP6200S)で記憶した情報(年月日、時刻など)を、記録手段(サーマルヘッド)と消去手段(セラミックヒーター)を有する記録装置を用い、サーマルヘッドの記録エネルギーをそれぞれの媒体

の記録温度の変化に合わせて調整して可逆表示記録層へ表示記録し、可視化した。また、該ドライブを用い、光情報記憶媒体の光情報記憶層の情報を書き換え、記録装置により消去手段を用い、先の記録を消去し新たにサーマルヘッドで、書き換えた情報を熱可逆表示記録層に書き換え、表示記録した。さらに、この表示記録の書き換えを100回繰り返した。

【0125】このように表示記録を繰り返して書き換えたディスクの反り角は、機械特性測定装置(小野測機社製、LM-100)で測定した。ディスクの読み取りは、信号評価装置(オーディオデベロップメント製、CD-CATS)を用い、3T Pit Jitterで評価した。Jitter値は、35ns以下であることが好ましい。Jitterとはビットのエッジの不確定量のことであり、CDの信号はそのビット長から3Tから11Tまで9種類の長さがある。そのパルス長は理想的にはそれぞれの基準の長さに一致するはずであるが、実際には各パルスの長さが不規則であり、そのためエッジの位置はなんらかの分布をとる。この分布が正規分布とみなした時の基準の位置と実際の位置の中心との差がdeviationと呼ばれるものであり、エッジの位置の正規分布の分散( $\sigma$ )がJitterである。CD系の再生においてデータを識別するクロックは再生信号から作られるが、信号処理回路の入力でのクロックと処理回路を通った信号の位置関係において、0から1、または1から0への遷移点はJitterによりばらつく。このばらついた遷移点がクロックの立ち上がりのところに発生すればエラーになる。つまりJitterが大きくなるとエラーが発生する確率が高くなる。

【0126】反り角が大きくなると、書き込みの際ビームがディスクに対して垂直に入射しないので、適正な光

量を光情報記憶層に対してかけることができず、適正なビットが形成しずらくなる。また読み取りの際も反射したビームがピックアップに戻り難くなり、双方とも、Jitterの増加につながる。

【0127】上記の光情報記憶媒体の反り角と3T Pit Jitterの測定結果および基体のガラス転移温度T<sub>g</sub>、記録温度T<sub>r</sub>、基体の熱可逆表示記録層側の面から熱可逆表示記録層の基体側の面までの距離L<sub>d</sub>を表1に示す。

	基体のガラス 転移温度 T <sub>g</sub> (°C)	記録温度 T <sub>r</sub> (°C)	L <sub>d</sub> (μm)	反り角 (deg)	3T Pit Jitter (ns)
実施例1	130	150	65	0.2	2.6
実施例2	130	175	65	0.3	2.7
実施例3	130	132	65	0.2	2.6
実施例4	130	150	40	0.3	2.5
実施例5	130	150	10	0.3	2.7
実施例6	130	150	10	0.3	2.6
実施例7	105	180	65	0.6	2.5
比較例1	130	—	—	0.2	2.5

【0130】【実施例8】保護層中の炭酸カルシウム1部を2部とする以外は実施例1と同様にして、可逆表示機能付きの光情報記憶媒体を作成した。

【0131】【実施例9】保護層中の炭酸カルシウム1部をシリカ（富士デビソン社製、S-64）1.5部とする以外は実施例1と同様にして、可逆表示機能付きの光情報記憶媒体を作成した。

【0132】【実施例10】保護層中の炭酸カルシウム1部をシリカ（富士デビソン社製、S-244）2部とする以外は実施例1と同様にして、可逆表示機能付きの光情報記憶媒体を作成した。

【0133】【実施例11】保護層中の炭酸カルシウムをなくす以外は実施例1と同様にして、可逆表示機能付

きの光情報記憶媒体を作成した。

【0134】実施例1と実施例8～11の光情報記憶媒体を用い、前述の記録手段（サーマルヘッド）と消去手段（セラミックヒーター）を有する記録装置を用いて、年月日、時刻などの文字画像情報を可逆表示記録層へ表示記録し、可視化した。これらの媒体の表面の中心線平均粗さ（R<sub>a</sub>）と十点平均粗さ（R<sub>z</sub>）、および形成した画像を目視で判定した画像均一性と、反射濃度計（マクベスRD914）で測定した白濁画像濃度と透明地肌濃度および画像コントラストを表2に示す。

【0135】

【表2】

	中心線 平均粗さ (R <sub>a</sub> : μm)	十点 平均粗さ (R <sub>z</sub> : μm)	画像 均一性	白濁 画像濃度	透明 地肌濃度	画像 コントラスト
実施例1	0.20	1.34	○	0.27	1.38	5.1
実施例8	0.27	1.95	○	0.26	1.33	5.1
実施例9	0.52	2.54	○	0.25	1.30	5.2
実施例10	1.12	3.55	○～△	0.30	0.91	3.0
実施例11	0.02	0.12	△	0.39	1.62	4.2

○：良好、△：やや劣る

画像コントラスト＝透明地肌濃度／白濁画像濃度

【00136】実施例10と11は画像均一性と画像コントラストが劣る。これは、実施例10では表面の凹凸

が大きいサーマルヘッドと光情報記憶媒体が均一に接触できないためであり、実施例11では画像を記録する際、光情報記憶媒体の表面が平滑なためサーマルヘッドと媒体の相対移動がスムーズに行きにくいことと、光情報記憶媒体上のゴミや埃の影響を受けやすいことが原因であると思われる。

ポリビニルピロリドン  
ポリビニルブチラール  
シリカ(富士デビソン社製、S-244)  
エタノール

20部  
10部  
10部  
60部

よりなる塗液を均一に分散し、この分散液を図9に示した不可逆表示記録領域のようにディスクの中心に対して点対称になるように、スクリーン印刷により塗布し、50℃で1時間乾燥させることにより、厚さ10μmの親水性樹脂膜の不可逆表示記録領域を形成し、不可逆表示記録領域と可逆表示記録領域を有する可逆表示機能付きの光情報記憶媒体を作成した。

【0138】この媒体の不可逆表示記録領域上に、FARGO社製インクジェット方式CDカラープリンタ「Signature」を用い、カラーの画像を形成した。次にこの媒体の親水性樹脂膜を設けなかった可逆表示記録領域に、前述の記録手段(サーマルヘッド)と消去手段(セラミックヒーター)を有する記録装置を用いて、CD-RWドライブ(リコー社製、MP6200S)で記憶した情報(ファイルのタイトル、記憶した年月日と時刻、残りの記憶容量など)を、熱可逆表示記録層へ白濁画像として表示記録し、可視化した。また、該ドライブを用い、光情報記憶媒体の光情報記憶層の情報を書き換え、記録装置により消去手段を用い、先の記録を消去(透明化)し新たにサーマルヘッドで、書き換えた情報を熱可逆表示記録層に書き換え、表示記録した。このように記憶情報の書換に対応して表示記録情報を書き換えることにより、現在、ディスクの表面に表示記録されている情報を見るだけで、そのディスクが何を記憶したデ

ポリアミド樹脂  
トルエン  
エタノール

5.0部  
47.5部  
47.5部

からなる溶液をスピンコート法(条件:高速振り切り350rpm、60秒)により、乾燥膜厚1~2μmの接

親油化クレイ  
塩化ビニル-酢酸ビニル共重合体  
トルエン  
メチルエチルケトン

4部  
4部  
46部  
46部

からなる溶液をスピンコート法(条件:高速振り切り350rpm、60秒)により、乾燥膜厚2~3μmの染料受容層を形成し、可逆表示機能付きの光情報記憶媒体を作成した。次に、この光情報記憶媒体の染料受容層の一部に疎水化カチオン染料を用いたインクリボンを使用して昇華型熱転写記録により、カラーの画像を形成した。

【0143】次に実施例13および14で作成された媒

ディスクであるか明確にできるという利点がある。

【0139】この実施例12では、可逆表示記録層の上部に不可逆表示記録層を設けたが、実施例5のように可逆表示記録層を転写する方式を用い、中間層の上に図9のようにディスクの一部に可逆表示記録領域を設け、残りの一部に不可逆表示記録領域を設けても良いことは言うまでもない。

【0140】このように不可逆表示記録領域と可逆表示記録領域の両方を設けることにより、不可逆表示記録領域にディスク自体のタイトルや任意の絵柄などユーザー自身のオリジナルなディスクのデザインが可能となり、さらに可逆表示記録領域にはディスクの記憶情報の書換に応じて表示情報を書き換えることにより、前述したとおりディスクの中に何が記憶されているか明確にできるという利点がある。

【0141】【実施例13】実施例1で作成した可逆表示機能付きの光情報記憶媒体の可逆表示記録層側の保護層上の一部に、Rimage社製の熱転写記録方式CDカラープリンタ「Perfect Image CD Printer」を用い、カラーの画像を形成した。

【0142】【実施例14】実施例1で作成した可逆表示機能付きの光情報記憶媒体の可逆表示記録層側の保護層上の一部に、

着剤層を形成した。更にその上に、

体を用い、実施例12と同様に、この媒体のカラー画像を形成しなかった可逆表示記録領域に、前述の記録手段(サーマルヘッド)と消去手段(セラミックヒーター)を有する記録装置を用いて、CD-RWドライブ(リコー社製、MP6200S)で記憶した情報(ファイルのタイトル、記憶した年月日と時刻、残りの記憶容量など)を、可逆表示記録層へ白濁画像として表示記録し、可視化した。また、該ドライブを用い、光情報記憶媒体



の光情報記憶層の情報を書き換え、記録装置により消去手段を用い、先の記録を消去（透明化）し新たにサーマルヘッドで、書き換えた情報を可逆表示記録層に書き換えた。これらの表示記録は十分可能であった。

【0144】さらに、実施例14では、可逆表示記録層形成面のほぼ全体の上に染料受容層が形成されているが、実施例12で説明したように実施例5のような可逆表示記録層を転写する方式を用い、中間層の上に図9のようにディスクの一部に可逆表示記録層を設け、残りの一部に不可逆表示記録層を設けても良いことは言うまでもない。

【0145】

【発明の効果】本発明の光情報記憶媒体は基体上に光情報記憶層、可逆表示記録層が積層されたものであって、該光情報記憶層の記憶内容が変っても、その都度その内容を該可逆表示記録層に視覚による書き換え表示が行なえるため、記憶内容が容易にわかる。

【図面の簡単な説明】

【図1】本発明の光情報記憶媒体の一例の層構成を表わした図である。

【図2】熱可逆表示記録層が熱により透明度が変化する様子を説明するための図である。

【図3】熱可逆表示記録層が熱により色調が変化する様子を説明するための図である。

【図4】本発明の光情報記憶媒体の一例の層構成を表わした図である。

【図5】図5(a)及び(b)は本発明の光情報記憶媒体の一例を作成する様子。

【図6】基板と可逆表示記録層との位置関係を説明するための図である。

【図7】本発明の光情報記憶媒体の一例の層構成を表わした図である。

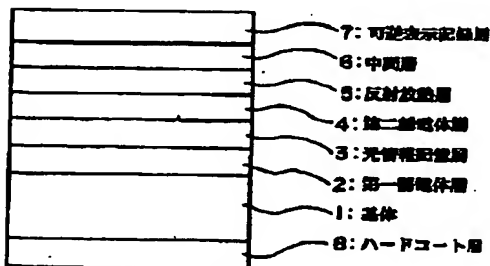
【図8】図8(a)は透明状態と白濁状態に変化し高温で白濁状態となる熱可逆表示記録層の記録温度を説明するための図、図8(b)は高温で発生する熱可逆表示記録層の記録温度を説明するための図、図8(c)は温度の変化によって透明度が変わる熱可逆表示記録層の記録温度を説明するための図である。

【図9】表面に可逆表示記録領域および不可逆表示記録領域を形成した光情報記憶媒体の図である。

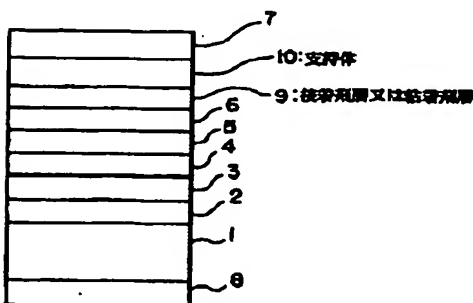
【符号の説明】

- 1 基体（1' 第一の基体、11 第二の基体）
- 2 第一誘電体層
- 3 光情報記憶層
- 4 第二誘電体層
- 5 反射放熱層
- 6 中間層
- 7 可逆表示記録層
- 8 ハードコート層
- 9 接着剤層又は粘着剤層
- 10 支持体
- 20 可逆表示記録層転写ラベル

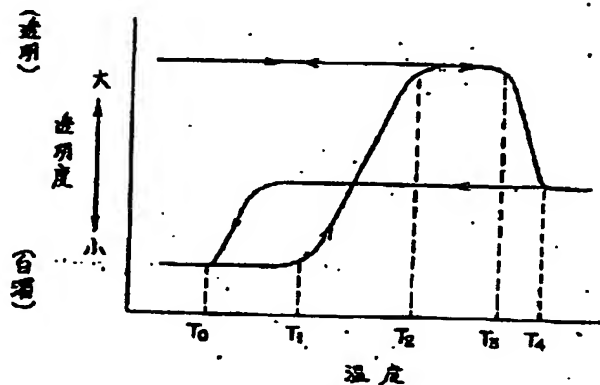
【図1】



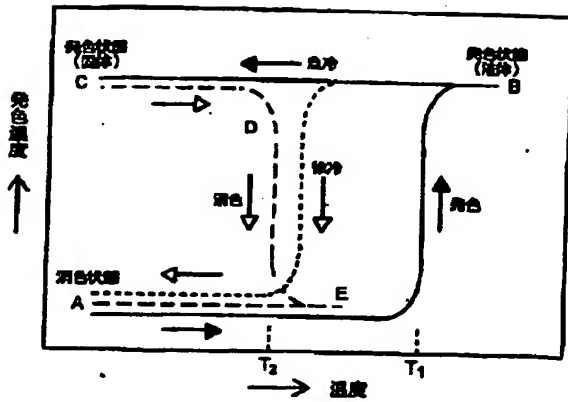
【図4】



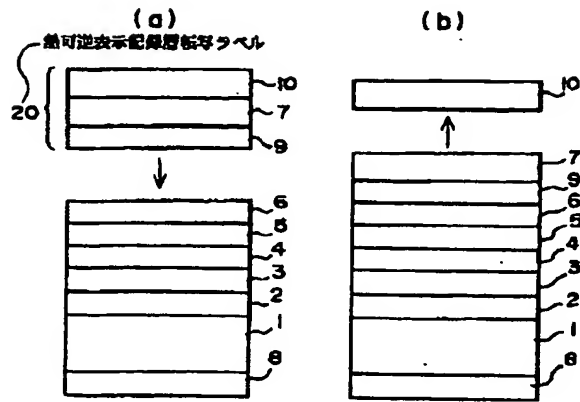
【図2】



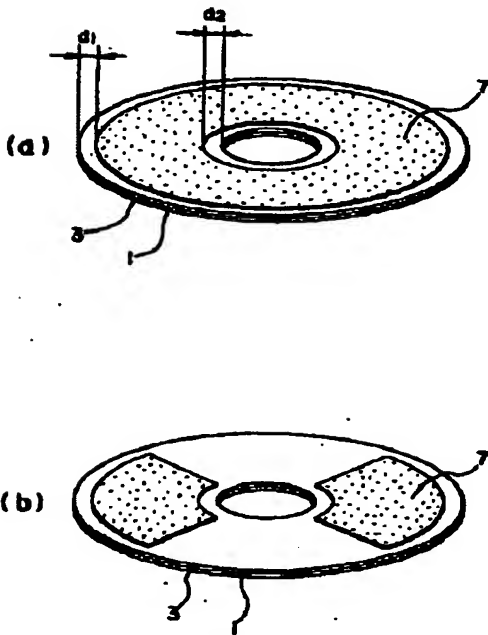
【図3】



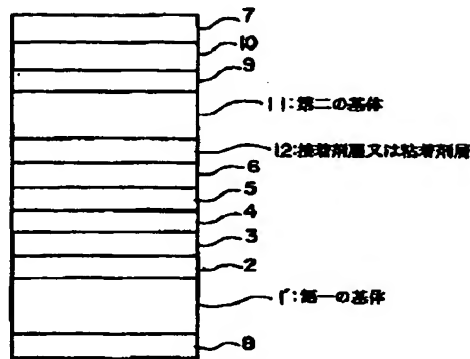
【図5】



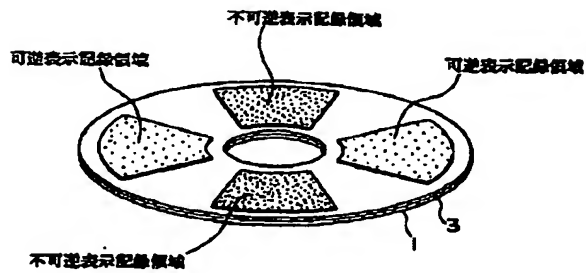
【図6】



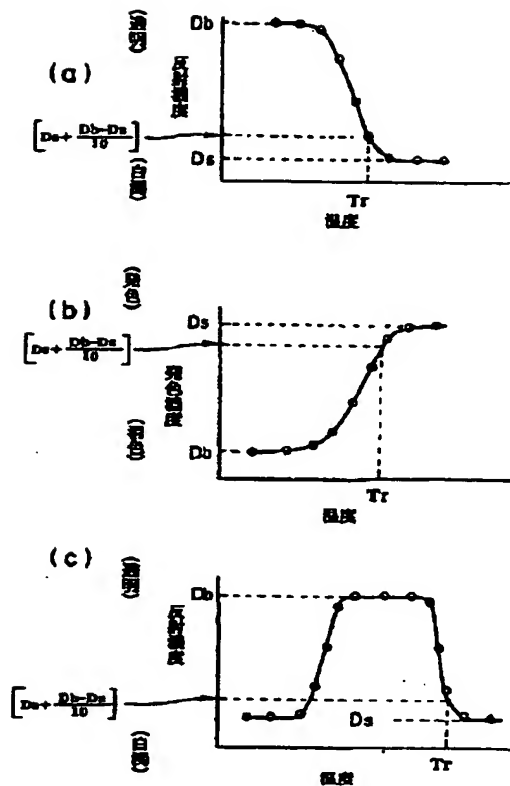
【図7】



【図9】



【図8】



フロントページの続き

(72)発明者 服部 恭士  
東京都大田区中馬込1丁目3番6号 株式  
会社リコー内

(72)発明者 岡本 明彦  
東京都大田区中馬込1丁目3番6号 株式  
会社リコー内

(72)発明者 堀田 吉彦  
東京都大田区中馬込1丁目3番6号 株式  
会社リコー内

(72)発明者 三島 直志  
東京都大田区中馬込1丁目3番6号 株式  
会社リコー内

(72)発明者 渡辺 哲夫  
東京都大田区中馬込1丁目3番6号 株式  
会社リコー内

Fターム(参考) 3E036 AA20  
5D029 HA06 JB08 JB42 PA01